

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 75 10671**

(54)

Composition de résine de polyester pour peinture en poudre.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 08 L 67/00; C 09 D 3/66.

(22)

Date de dépôt ..... 4 avril 1975, à 16 h 15 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 4 avril 1974, n. 38.141/1974  
au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 44 du 31-10-1975.

(71)

Déposant : Société dite : NIPPON ESTER CO., LTD., résidant au Japon.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne une nouvelle composition de résine de polyester convenant à la préparation d'une peinture pulvérulente.

On fabrique depuis quelque temps des peintures pulvérulentes afin d'éliminer les désavantages des peintures au solvant, qui, lorsqu'on les utilise, donnent lieu à une volatilisation de solvants organiques, nuisible aux êtres humains, dans l'atmosphère, les peintures pulvérulentes étant maintenant considérées comme étant non polluantes. De plus, les peintures pulvérulentes présentent différents avantages : il est possible d'obtenir au cours d'une opération unique des revêtements d'épaisseur d'environ 40-200  $\mu$  ; la récupération et la réutilisation des peintures pulvérulentes sont possibles; et il est possible d'obtenir un pouvoir couvrant élevé. Une peinture pulvérulente présente ces avantages, et la demande de ces peintures a rapidement augmenté durant ces dernières années.

On sait, d'après le brevet de la République Démocratique d'Allemagne n° 55820, qu'il est possible d'appliquer sur un substrat, par pulvérisation électrostatique, ou par revêtement en lit fluidisé, un mélange pulvérulent d'un polyester présentant des groupes hydroxy terminaux, et d'un polyisocyanate bloqué au phénol, et de le durcir par chauffage, ce qui permet d'obtenir des revêtements.

Cependant, les revêtements durcis obtenus par chauffage du mélange pulvérulent non seulement ne sont pas lissés en raison de la formation de bulles, et d'une évacuation insuffisante de la chaleur, due au phénol dissocié, mais présentent également souvent une réactivité insuffisante même en présence d'un catalyseur. De plus, le phénol libéré est très dangereux, et le fait qu'il soit nécessaire de l'éliminer et de le récupérer représente également un désavantage.

L'invention concerne une composition de résine de polyester convenant particulièrement à la préparation d'une peinture pulvérulente, ladite composition comprenant un polyester et un polyisocyanate bloqué par un p-hydroxybenzoate d'alkyle.

La demanderesse a maintenant découvert selon l'invention que les désavantages provenant de l'utilisation d'un polyisocyanate bloqué au phénol peuvent être réduits par utilisation d'un polyisocyanate bloqué par un p-hydroxybenzoate d'alkyle, en tant qu'agent de durcissement du polyester, et qu'il est possible d'obtenir ainsi de remarquables revêtements, ce qui fait que la demanderesse a obtenu une composition de résine de polyester convenant particulièrement à la préparation d'une peinture pulvérulente.

Ainsi que cela a été établi ci-dessus, l'invention propose une composition de résine de polyester pour peinture pulvérulente, obtenue par mélange d'un polyester, lui-même obtenu par dépolymérisation d'un polyester de haut degré de polymérisation et de viscosité intrinsèque égale à environ 0,4, ou supérieure, par au moins un alcool pratiquement non volatil ou un ester présentant au moins un groupe hydroxy alcoolique, dans la même molécule, qui fond à environ 45-120°C, qui présente des groupes hydroxy terminaux et dont le degré moyen de polymérisation est compris entre environ 5 et environ 50, avec un polyisocyanate bloqué par un p-hydroxybenzoate d'alkyle, à la fusion.

En dépit du fait qu'une composition de résine de polyester comprenant un polyester et un polyisocyanate bloqué par un p-hydroxybenzoate d'alkyle subit rapidement une réticulation lors d'une cuisson à une température d'environ 140-200°C, la réticulation ne se produit absolument pas pour une température voisine de 120°C, nécessaire au mélange d'un pigment, d'additifs, etc., dans la composition de résine de polyester, et ce même en présence d'un catalyseur. De plus, la formation de bulles et les caractéristiques insuffisantes d'évacuation de la chaleur, qui sont des défauts apparaissant lorsqu'on utilise un polyisocyanate bloqué au phénol, sont des désavantages qui sont réduits grâce à la vitesse préférable de dissociation du polyisocyanate bloqué par un p-hydroxybenzoate d'alkyle, et aux caractéristiques de sublimation présentées par le p-hydroxybenzoate d'alkyle dissocié, ce qui permet d'obtenir des revêtements lisses et d'aspect remarquable. L'invention repose sur ces découvertes.

La composition de résine de polyester, thermodurcissable, pour peinture pulvérulente, est appliquée à l'état pulvérulent, principalement sur un substrat métallique, après préparation d'une peinture, et avant d'être soumise à un traitement thermique (cuisson) qui conduit à l'obtention d'un revêtement durci. Il est naturellement nécessaire de maintenir la température choisie pour la préparation de la peinture à une valeur inférieure à la température de cuisson, qui est comprise entre environ 140 et environ 250°C.

Le téréphtalate de polyéthylène lui-même présente d'excellentes caractéristiques, mais présente un point de fusion relativement élevé, par exemple 230-260°C, pour un degré moyen de polymérisation compris entre environ 5 et 50. Il est donc tout à fait difficile de mélanger du téréphtalate de polyéthylène et un agent de durcissement sans noter l'apparition d'une réticulation, et il n'est également pas facile de réduire du téréphtalate

de polyéthylène en poudre par broyage.

Les polyesters pouvant être utilisés selon l'invention sont les polyesters présentant un degré moyen de polymérisation compris entre environ 5 et environ 50, obtenus par copolymérisation d'un composé  
5 acide comprenant principalement de l'acide téréphtalique, et d'un composé du type alcool comprenant principalement de l'éthylèneglycol, en présence d'au moins un des composés acides supplémentaires suivants, des composés hydroxyacides suivants, et/ou des alcools suivants, afin de réduire le point de fusion ou le point de ramollissement.

10 (1) Acides dicarboxyliques et hydroxyacides tels qu'acide isophtalique, acide phtalique, acide succinique, acide adipique, acide azélaïque, acide sébacique, acide dodécanedicarboxylique, acide p-hydroxybenzoïque, acide vanillique, etc.

(2) Acides polycarboxyliques tels qu'acide trimellitique,  
15 acide pyromellitique, etc.

(3) Diols tels que diéthylèneglycol, néopentylglycol, cyclohexanediméthanol, propanediol-1,2, propanediol-1,3, butanediol-1,3, butanediol-1,4, hexanediol-1,6, etc.

(4) Polyols tels que glycérol, triméthyloléthane, triméthyl-  
20 olpropane, pentaérythritol, dipentaérythritol, etc.

Cependant, les acides polycarboxyliques présentant trois groupes carboxy, ou plus, et/ou les polyols présentant trois groupes hydroxy ou plus, doivent être utilisés de telle manière que la quantité de composés acides et/ou de composés du type alcool ne dépasse pas environ  
25 30 % en mole, et de plus en quantité telle qu'il ne se produise pas de gélification, qui dépend du degré moyen de polymérisation du polyester. C'est-à-dire que la quantité de composés polyfonctionnels copolymérisables avec le polyester, sans causer de gélification, est déterminée en fonction du degré moyen de polymérisation du polyester et du nombre de groupes  
30 fonctionnels contenus dans les composés polyfonctionnels. Par exemple, lorsqu'on utilise un composé polyfonctionnel contenant quatre groupes fonctionnels, la limite supérieure de la quantité du composé polyfonctionnel est d'environ 9,6 moles % pour un polyester présentant un degré moyen de polymérisation d'environ 5, et d'environ 0,69 mole % pour un  
35 degré moyen de polymérisation d'environ 50.

Le polyester intervenant dans la composition de résine de polyester selon l'invention est un polyester qui fond à une température

comprise entre environ 45 et environ 120°C, et présente des groupes hydroxy terminaux, ainsi qu'un degré moyen de polymérisation compris entre environ 5 et environ 50.

Le motif acide téréphtalique utilisé selon l'invention peut être choisi parmi les motifs répondant à la formule  $-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ , qui dérivent de l'acide téréphtalique, le motif acide p-hydroxybenzoïque peut être choisi parmi les motifs représentés par la formule  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ , qui dérivent d'un acide p-hydroxybenzoïque, le motif acide dicarboxylique aliphatique peut être choisi parmi les motifs représentés par la formule  $-\text{OC}(\text{CH}_2)_n\text{CO}-$  (dans laquelle n est un nombre entier compris entre 4 et 12), qui dérivent d'un acide dicarboxylique aliphatique, et le motif éthylèneglycol peut être choisi parmi les motifs représentés par la formule  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  ou  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ , qui dérivent d'un composé du type éthylèneglycol.

Les polyesters particulièrement préférés pouvant être utilisés selon l'invention sont les polyesters préparés par copolymérisation de téréphtalate de polyéthylène et d'environ 20 à environ 60 % en mole d'un dérivé d'acide p-hydroxybenzoïque, ce qui permet d'obtenir les avantages suivants :

- (1) caractéristiques excellentes de broyage,
- (2) abaissement du point de ramollissement, ce qui permet une pigmentation aisée,
- (3) aucun phénomène de blocking\* n'apparaît, même lors d'une diminution du point de ramollissement,
- (4) après préparation de la peinture, et cuisson, on obtient des revêtements d'aspect remarquable,
- (5) amélioration des caractéristiques d'adhérence sur métaux, en particulier sur le fer.

Lorsqu'il est nécessaire d'améliorer encore les caractéristiques d'évacuation de la chaleur du polyester présentant un degré moyen de polymérisation compris entre environ 20 et environ 50, ladite amélioration peut être obtenue par copolymérisation du polyester avec encore d'environ 0,5 à 30 %, et de préférence d'environ 1 à 20 % en mole d'une unité acide dicarboxylique aliphatique et/ou d'environ 5 à 60 %, et de préférence de 10 à 50 % en mole, d'une unité du type dialcool, autre que l'éthylèneglycol, de manière à obtenir et conserver cet effet spécial.

Parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques copolymérisables convenables, on citera l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide azélaïque,

\* blocking = prise en bloc

l'acide sébacique, l'acide dodécanedicarboxylique, etc., et, parmi les composés de type dialcool autre que l'éthylèneglycol, on citera le diéthylèneglycol, le propanediol-1,2, le propanediol-1,3, le butanediol-1,3, le butanediol-1,4, l'hexanediol-1,6, le cyclohexanediméthanol, le néopentyl-  
5 glycol, etc.

C'est-à-dire que des polyesters particulièrement préférés sont des polyesters contenant d'environ 40 à environ 80 % en mole d'unités d'acide téréphtalique, d'environ 20 à 60 % en mole d'unités d'acide p-hydroxybenzoïque, et d'environ 0 à environ 30 % en mole d'unités d'acide  
10 dicarboxylique aliphatique saturé, en tant qu'unités acide principales, par rapport au total des unités d'acide constituant le polyester, et contenant environ 40 % en mole, ou plus, d'éthylèneglycol en tant que unités d'alcool principales, ces dits polyesters étant solides à la température ordinaire, fondant à une température comprise entre environ 45  
15 et environ 120°C, et présentant des groupes hydroxy terminaux ainsi qu'un degré moyen de polymérisation compris entre environ 5 et environ 50.

Les polyesters de degré moyen de polymérisation compris entre environ 5 et environ 50, constituant la composition de résine de polyester selon l'invention, sont des polyesters préparés par estérification  
20 d'acides polycarboxyliques présentant deux groupes carboxy, ou plus, principalement l'acide téréphtalique, et/ou d'hydroxyacides, ou leur ester d'alkyle possédant moins de 4 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle et analogues, et d'alcools difonctionnels, principalement l'éthylèneglycol, ou, si cela est nécessaire, par transestérification selon le  
25 brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.142.733, en présence d'un catalyseur classique de transestérification tel qu'acétate de zinc, acétate de plomb, acétate de manganèse, tungstate de zinc, tungstate de plomb, tungstate de manganèse, carbonate de zinc, carbonate de plomb, carbonate de manganèse, etc., et ensuite par polycondensation selon le brevet des  
30 Etats-Unis d'Amérique n° 3.142.733 en présence d'un catalyseur de polycondensation tel que trioxyde d'antimoine, acétate d'antimoine, oxyde de germanium, etc., sous pression réduite, ce qui permet d'obtenir des polymères supérieurs présentant une viscosité intrinsèque d'environ 0,4, ou supérieure, de préférence voisine de 0,6, ou supérieure, dans un solvant  
35 mixte 1:1 en poids phénol/tétrachloroéthane, à 20°C, et par dépolymérisation des polymères supérieurs résultants par au moins un composé choisi parmi les alcools pratiquement non volatils à une température comprise entre

environ 200 et environ 280°C, tels que triméthyloléthane, triméthylolpropane, pentaérythritol, dipentaérythritol, mannitol, etc., les esters présentant au moins un groupe hydroxy alcoolique dans la même molécule, obtenus par réaction de cet alcool non volatil sur un acide monocarboxylique aliphatique, le téréphtalate de bis-β-hydroxyéthyle et le p-(hydroxyéthoxy)-benzoate de β-hydroxyéthyle, en quantité correspondant à la formule suivante, en fonction du degré moyen de polymérisation du polyester souhaité, à une température d'environ 200-280°C, sous la pression atmosphérique, ou sous une pression de gaz inerte durant d'environ 1 à 5 h :

10

$$\bar{X}_n = \frac{(a_0 + a_1)}{[(b_0 + b_1) - (a_0 + a_1)]}$$

dans laquelle  $\bar{X}_n$  désigne le degré moyen de polymérisation souhaité,

15

$a_0$  désigne le nombre de moles de composants acides dans le polymère supérieur,

$a_1$  désigne le nombre de moles de composants acides soumis à la dépolymérisation (l'acide monocarboxylique aliphatique est considéré comme étant un composant acide),

20

$b_0$  désigne le nombre de moles de composants alcooliques dans les polymères supérieurs, et

$b_1$  désigne le nombre de moles de composants alcooliques soumis à la dépolymérisation.

L'ester ou l'alcool pratiquement non volatil, soumis à la dépolymérisation, est choisi en se basant sur les critères suivants :

25

(1) Lorsque l'on utilise un diisocyanate bloqué par un p-hydroxybenzoate d'alkyle, on utilise la totalité ou une partie des alcools polyfonctionnels ne contenant pas moins de trois groupes hydroxy alcooliques.

30

(2) Les alcools polyfonctionnels ne contenant pas moins de trois groupes hydroxy alcooliques sont utilisés en quantité telle que le polyester ne subit pas de gélification, en fonction du degré moyen de polymérisation.

35

Le degré de polymérisation du polyester affecte de façon considérable les caractéristiques de la composition de résine de polyester en particulier son aptitude au broyage et sa résistance au blocking. Il est donc possible d'obtenir une aptitude préférée au broyage et une résistance exceptionnelle au blocking, en ce qui concerne la composition

de résine de polyester, par réglage du degré de polymérisation du polyester à une valeur comprise entre environ 5 et environ 50. Pour un degré moyen de polymérisation inférieur à environ 5, il est difficile de stocker la peinture pulvérulente de manière stable, et de la transporter, en raison  
5 des caractéristiques de blocking, et, pour un degré moyen de polymérisation supérieur à environ 50, il est difficile de broyer le polyester en une poudre fine. Lorsqu'on prépare une composition de résine de polyester par mélange du polyester ainsi préparé avec un polyisocyanate bloqué par un p-hydroxybenzoate d'alkyle, par fusion, on préfère régler la quantité de  
10 groupes hydroxy terminaux du polyester à une valeur comprise entre environ 300 et environ 3000 équivalents-gramme/tonne, et l'on préfère de plus mélanger le polyisocyanate bloqué par un p-hydroxybenzoate d'alkyle à la fusion, à une température comprise entre environ 90 et 120°C.

Les p-hydroxybenzoates d'alkyle utilisés en tant qu'agent  
15 de blocage selon l'invention sont les esters d'alkyle dans lesquels la fraction alkyle contient moins de 5 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, n-butyle et analogues, de point de fusion compris entre environ 70 et 130°C. Il est possible d'utiliser ces p-hydroxybenzoates d'alkyle seuls ou en association.

20 Parmi les polyisocyanates présentant deux ou plusieurs groupes isocyanate, convenant à la préparation de la composition de résine de polyester selon l'invention, on citera les polyisocyanates aromatiques, les polyisocyanates aliphatiques, les polyisocyanates alicycliques, etc., tels que par exemple l'isocyanate de polyméthylène-polyphényle, le diiso-  
25 cyanate de diphénylméthane, le diisocyanate de toluylène, le triisocyanate de triphénylméthane, le diisocyanate de tétraméthylène, le diisocyanate d'hexaméthylène, le diisocyanate de triméthylhexaméthylène, le diisocyanate d'isophorone, le diisocyanate de xylylène, le diisocyanate de lysine, le diisocyanate hydrogéné de diphénylméthane, le diisocyanate hydrogéné  
30 de toluylène, le diisocyanate d'isopropylidèncyclohexyle, etc., et on citera également les polymères présentant un degré moyen de polymérisation compris entre environ 2 et environ 20, parmi ces polyisocyanates, ainsi que les produits d'addition obtenus par réaction de polyisocyanates et d'alcools di- ou polyfonctionnels tels qu'éthylèneglycol, triméthylol-  
35 propane, pentaérythritol, etc. Il est possible d'utiliser ces polyisocyanates seuls ou en combinaison.



On préférera particulièrement utiliser les polyisocyanates dont les groupes isocyanate ne sont pas directement liés à un noyau aromatique, en tant que polyisocyanate, car la résistance aux intempéries des revêtements durcis résultants est particulièrement bonne.

Des polyisocyanates convenables de ce type, pouvant être utilisés, comprennent le diisocyanate de tétraméthylène, le diisocyanate d'hexaméthylène, le diisocyanate de triméthylhexaméthylène, le diisocyanate d'isophorone, le diisocyanate de xylylène, le diisocyanate de lysine, le diisocyanate hydrogéné de diphenylméthane, le diisocyanate hydrogéné de toluylène, le diisocyanate d'isopropylidène, etc., ainsi que les polymères de ces polyisocyanates, et les produits d'addition obtenus par réaction des polyisocyanates sur des polyalcools tels qu'éthylèneglycol, triméthylolpropane, pentaérythritol, etc..

Lorsqu'on utilise ces polyisocyanates pour préparer la composition de résine de polyester selon l'invention, on préfère bloquer le polyisocyanate par un p-hydroxybenzoate d'alkyle, de manière à satisfaire la relation suivante :

$$\frac{f-1}{f} \leq \frac{M}{N} \leq 2,0$$

dans laquelle N représente le nombre d'équivalents de groupes isocyanate dans le polyisocyanate, M représente le nombre d'équivalents de groupes hydroxy terminaux dans le p-hydroxybenzoate d'alkyle, et f représente le nombre de groupes isocyanate dans la même molécule, de façon qu'il ne se produise pas de réticulation (due à la présence de plus d'un groupe isocyanate libre dans la même molécule) au cours de l'opération de mélange par fusion, de telle manière que les propriétés de blocking ne soient pas considérablement amoindries.

Le polyisocyanate utilisé selon l'invention, bloqué par un p-hydroxybenzoate d'alkyle, peut être préparé par réaction d'un p-hydroxybenzoate d'alkyle et d'un polyisocyanate, dans un courant d'azote, à environ 70-150°C, en présence d'un catalyseur tel que le laurate de di-(n-butyle)-étain, l'octylate de zinc, l'acétylacétonate de fer, etc., si on le désire.

Il est souhaitable d'ajouter le polyisocyanate bloqué en quantité permettant de satisfaire la relation :

$$0,5 \leq \frac{N}{H} \leq 2,0$$

dans laquelle N représente le nombre d'équivalents de groupes isocyanate dans la composition de résine de polyester, et H représente le nombre d'équivalents de groupes hydroxy terminaux dans la composition de résine de polyester.

5 Le domaine dans lequel doit se trouver la quantité utilisée de polyisocyanate bloqué, satisfaisant à cette relation, a été déterminé au terme d'études détaillées, tenant compte des propriétés des revêtements après préparation de la peinture et durcissement, et de la conservation des caractéristiques du polyester selon l'invention.

10 On doit donc combiner de façon idéale les facteurs suivants, afin de préparer une composition de résine de polyester présentant les propriétés diverses exigées d'une résine pour peinture pulvérulente.

(1) Types et quantité des composants acides et des composants alcooliques constituant le polyester.

15 (2) Degré moyen de polymérisation du polyester.

(3) Réglage de la quantité de groupes hydroxy réagissant sur l'agent de durcissement.

(4) Quantité d'agent de durcissement, etc.

La préparation d'une peinture pulvérulente utilisant la  
20 composition de résine de polyester selon l'invention peut être réalisée selon le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.624.232. On mélange uniformément la composition de résine de polyester, des pigments, un agent d'étalement, etc., au moyen d'un broyeur à cylindres chauds, d'une extrusion, etc. Après avoir laissé refroidir le mélange, on le soumet à un  
25 broyage mécanique au moyen d'un appareillage classique, tel qu'un broyeur à marteaux, un turbo-broyeur, et analogues.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Sauf indication contraire, toutes les parties, pourcentages, rapports et grandeurs analogues sont en poids.

30 EXEMPLE 1

On prépare des polyesters présentant un faible degré de polymérisation par transestérification de téréphtalate de diméthyle (DMT) et d'isophtalate de diméthyle (DMI) ou de p-hydroxyéthoxybenzoate de méthyle (OEBM) en présence d'éthylèneglycol (EG), dans les quantités  
35 indiquées dans le tableau I ci-après, et en présence de 0,01 mole d'acétate de zinc, utilisé en tant que catalyseur, et en effectuant encore, si cela est nécessaire, une estérification du produit résultant par un quelconque

des composés suivants : acide adipique (ADA), acide azélaïque (AZA), acide sébacique (SEA), néopentylglycol (NPG), et diéthylèneglycol (DEG), dans les quantités indiquées dans le tableau I ci-après.

- On ajoute ensuite 0,02 mole de phosphite de triphényle et
- 5 0,02 mole de trioxyde d'antimoine, et l'on soumet le mélange à une polycondensation à 270°C, sous une pression réduite (0,5 mmHg), et l'on prépare les polyesters de degrés élevés de polymérisation décrits dans le tableau II ci-après.

- On ajoute ensuite le téréphtalate de bis-β-hydroxyéthyle (BHET),
- 10 le p-(hydroxyéthoxy)-benzoate de β-hydroxyéthyle (OEBG), l'ester obtenu par réaction de pentaérythritol et d'acide stéarique (rapport molaire pentaérythritol/acide stéarique 1/2, (plus brièvement ci-après PEST)), le triméthylolpropane (TP), et le pentaérythritol (PE) aux polyesters de degrés élevés de polymérisation, représentés dans le tableau II ci-après,
- 15 dans les quantités indiquées dans le tableau III ci-après, et l'on soumet les mélanges résultants à une dépolymérisation à 270°C sous pression atmosphérique, ce qui permet de préparer les polyesters décrits dans le tableau IV ci-après.

#### EXEMPLE 2

- On prépare des isocyanates bloqués par mélange de polyisocyanates
- 20 et de p-hydroxybenzoates d'alkyle représentés dans le tableau V ci-après, en présence de 0,35 mole de dilaurate de dibutylétain, en tant que catalyseur, à 150°C, par fusion, sous atmosphère d'azote.

- Le rapport d'équivalent représente dans ce tableau V ci-après le rapport des moles de p-hydroxybenzoate d'alkyle aux équivalents de
- 25 groupes isocyanate.

- On bloque les polyisocyanates par des p-hydroxybenzoates d'alkyle, de la manière décrite ci-dessus, et l'on y ajoute ensuite des polyalcools dans les quantités indiquées dans le tableau VI ci-après, avant de mélanger par fusion à 150°C sous atmosphère d'azote, ce qui permet
- 30 d'obtenir des produits d'addition d'isocyanates bloqués.

On mélange ensuite les polyesters préparés dans l'exemple 1 à ces isocyanates bloqués, par fusion à 100°C, les quantités étant représentées dans le tableau VII ci-après, ce qui permet de préparer la composition de résine de polyester décrite dans le tableau VII ci-après.

- 35 On pulvérise ces compositions de résine de polyester au moyen d'un broyeur du type Micronvictory Mill, VP-1, fabriqué par la société Hosokawa Tekkosho K.K., Japon, et l'on note que les compositions

de résine U-1 à U-8 peuvent être introduites à raison de plus de 30 kg/h, et que les compositions de résine U-9 à U-16 peuvent être introduites à raison de plus de 35 kg/h, et que plus de 95 % des poudres respectives traversent un tamis d'ouverture de mailles 0,100 mm.

5 On applique ensuite les poudres respectives traversant un tamis d'ouverture de mailles 0,100 mm sur des plaques d'acier de dimensions 0,8 x 100 x 200 mm, en épaisseur de revêtement de 100  $\mu$ , par revêtement par pulvérisation électrostatique, et l'on effectue une cuisson à 180°C durant 30 mn, ce qui permet d'obtenir des revêtements  
10 présentant un bel aspect. On soumet les plaques revêtues résultantes aux essais suivants, et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VIII ci-après. Lorsque l'on stocke toutes ces poudres à 40°C durant 7 jours, il n'apparaît pas de phénomène de blocking.

- (1) Essai de résistance au choc : Du Pont (12,7 mm - 1 kg)
- 15 (2) Essai Erichsen : selon la norme JIS Z 2247
- (3) Réflexion sur une surface miroir, à 60° : selon la norme JIS Z 8741
- (4) Résistance à la chaleur : selon la norme JIS K 6902
- (5) Résistance à l'ébullition : Essai Erichsen après  
20 traitement selon la norme JIS K 6902
- (6) Résistance au fouling : selon la norme JIS K 6902
- (7) Résistance à l'acétone : selon la norme JIS K 6911
- (8) Résistance aux intempéries : réflexion sur une surface miroir à 60°, après exposition d'une année à l'extérieur.

### 25 EXEMPLE 3

On prépare des isocyanates bloqués par mélange de diisocyanate d'isophorone et de p-hydroxybenzoate de méthyle, par fusion à 150°C, dans les quantités indiquées dans le tableau IX ci-après.

On prépare un polyester de même composition et de même  
30 degré de polymérisation que ceux de l'essai n°1 de l'exemple 1, dans un appareillage au 1/100e, et l'on mélange avec des isocyanates bloqués, par fusion à 100°C, dans les quantités indiquées dans le tableau X ci-après, ce qui permet de préparer des compositions de résine de polyester.

35 La composition de résine de polyester U-17 présente une température de blocking de 30°C, et il existe donc un léger problème en ce qui concerne les caractéristiques de blocking. Cependant, lorsqu'on

soumet la composition de résine à une opération de revêtement par pulvérisation électrostatique, et lorsqu'on effectue une cuisson comme dans l'exemple 2, on obtient un revêtement de bel aspect, et présentant de bonnes propriétés de revêtement.

- 5            La composition de résine de polyester U-18 présente un blocage de polyisocyanate insuffisant, et il se produit donc durant la préparation une augmentation de la viscosité à l'état fondu. Cependant, lorsque l'on utilise la composition de résine pour former un revêtement par pulvérisation électrostatique, et lorsqu'on lui fait subir une cuisson comme  
10 dans l'exemple 2, on obtient de bonnes propriétés de revêtement, bien que la régularité du revêtement soit légèrement insuffisante.

EXEMPLE 4

- On prépare un polyester de même composition et de même degré de polymérisation que ceux de l'essai n° 3 de l'exemple 1, dans un  
15 appareillage au 1/100e. Ensuite, on prépare des compositions de résine de polyester par mélange du polyester et d'isocyanate bloqué de l'essai n° 3 préparé dans l'exemple 2, par fusion à 100°C des quantités indiquées dans le tableau XI ci-après.

- Parmi les compositions ci-dessus de résine de polyester,  
20 la composition U-19 présente une basse température de blocking, 25°C, ce qui pose des problèmes. Cependant, lorsque l'on utilise la composition U-19 pour former un revêtement par pulvérisation électrostatique, et lorsqu'on lui fait subir une cuisson comme dans l'exemple 2, on obtient un revêtement de bel aspect, et de bonnes propriétés de revêtement.

- 25            Lorsqu'on utilise de la même manière la composition U-20 pour obtenir un revêtement durci comme dans l'exemple 2, on obtient un revêtement de propriétés de revêtement légèrement médiocres, par exemple 3 mm à l'essai Erichsen et 10 cm à la résistance au choc, mais l'on obtient un revêtement de bel aspect.

30 EXEMPLE 5

- On introduit 1 mole d'acide téraphtalique, 0,6 mole d'éthylène-glycol et 0,4 mole de néopentylglycol dans un ballon à trois cols muni d'une colonne à garnissage, on élimine l'eau à 220°C tout en maintenant la  
température de la colonne à 100°C, et en faisant passer de l'azote dans le  
35 système, après quoi l'on effectue une réaction d'estérification de 5 h, afin de préparer un polyester de bas poids moléculaire.

On ajoute ensuite en tant que catalyseur  $2 \times 10^{-4}$  mole de trioxyde d'antimoine, et l'on effectue une polycondensation à 270°C sous pression réduite, afin de préparer un polyester fortement polymérisé présentant une viscosité intrinsèque de 0,65-0,66.

- 5 On ajoute ensuite 0,05 mole de triméthylolpropane et l'on effectue une dépolymérisation de 2 h. On répète dix fois les opérations ci-dessus.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XII ci-après.

10 EXEMPLE COMPARATIF 1

- On prépare des polyesters de même composition que celui de l'essai n° 15 de l'exemple 1, et de degrés moyens de polymérisation de 3,5 et 65 dans un appareillage au 1/100e. Le polyester de degré moyen de polymérisation 3,5 présente une température de blocking de 20°C, et  
15 une aptitude considérable au blocking à la température ambiante, et est difficile à réduire en poudre par broyage.

D'autre part, le polyester de degré moyen de polymérisation 65 est dur, et il n'est pas possible d'obtenir par broyage une fine poudre traversant un tamis d'ouverture de mailles 0,100 mm.

20 EXEMPLE COMPARATIF 2

- On effectue une transestérification comme dans l'exemple 1, en utilisant 56 moles de DMT, 44 moles de OEBM, et 136 moles de EG, et l'on soumet les produits résultants à une polycondensation à 210°C sous pression réduite (0,5 mmHg), ce qui permet d'obtenir des polyesters de  
25 hauts degrés de polymérisation, décrits dans le tableau XIII ci-après.

On ajoute ensuite à ces polyesters de hauts degrés de polymérisation, successivement, 8,00 moles de EG et 5,33 moles de PE, et l'on effectue une dépolymérisation à 270°C sous pression atmosphérique, ce qui permet d'obtenir les polyesters décrits dans le tableau XIV ci-après.

- 30 D'après les résultats du tableau XIV, on voit que, lorsqu'on utilise un alcool volatil à 270°C, par exemple EG, au cours de la dépolymérisation, on note une tendance à la non-stabilité de la quantité de composant alcoolique consommée lors de la dépolymérisation, et il n'est pas possible de réaliser un réglage convenable du degré moyen  
35 de polymérisation.

EXEMPLE COMPARATIF 3

On utilise la composition de polyester de bas poids moléculaire préparée dans l'exemple 5 ci-dessus, et l'on y ajoute comme catalyseur  $1 \times 10^{-4}$  mole d'acétate de zinc. On diminue progressivement la pression dans le ballon en 1 h 30 mn, à 220°C, et, lorsque la pression atteint 1 mmHg, on stoppe la réaction de polycondensation. On répète cette opération dix fois.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XV ci-après.

10 D'après les exemples 1 et 5 et les exemples comparatifs 2 et 3, une dépolymérisation par un alcool pratiquement non volatil a un très bon effet sur le réglage du degré moyen de polymérisation du polyester, ce qui influence grandement l'aptitude au broyage et les caractéristiques de blocking de la composition de résine de polyester.

15 D'après les exemples 2 et 3, il tend à se produire une réticulation lors du mélange par fusion, si la quantité de p-hydroxybenzoate d'alkyle, qui bloque le polyisocyanate, est inférieure à  $\left(\frac{f-1}{f}\right)$  équivalents, f représentant le nombre de groupes isocyanate dans la même molécule, et la résistance au blocking d'une composition de  
20 résine de polyester a tendance à diminuer, si la quantité de p-hydroxybenzoate d'alkyle est supérieure à 2,0 équivalents.

On voit également, d'après les exemples 2 et 4, qu'il est préférable de choisir la quantité d'isocyanate bloqué destiné à être mélangé au polyester par fusion dans le domaine défini par la formule, en fonction  
25 de la quantité de groupes hydroxy du polyester, afin de préparer une composition de résine de polyester conduisant à l'obtention d'un revêtement excellent.

D'après les exemples et exemples comparatifs, on voit que les compositions de résine de polyester selon l'invention sont tout à fait  
30 préférables en tant que véhicule pour peinture en poudre. On voit également d'après l'exemple 1 et l'exemple comparatif 1 qu'il est nécessaire, et indispensable, pour utiliser une composition de résine de polyester en tant que véhicule pour peinture en poudre, de contrôler le degré moyen de polymérisation du polyester, en le maintenant entre environ 5 et environ 50.

35 Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs et procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

Exhibit n.

[illegible]



TABLEAU II

Essai n°	Viscosité intrinsèque	Quantité de groupes carboxy terminaux (éq.g/tonne)
1	0,65	21,5
2	0,68	20,8
3	0,70	19,3
4	0,68	22,8
5	0,68	19,0
6	0,69	17,5
7	0,68	20,7
8	0,72	19,1
9	0,70	21,2
10	0,71	20,4
11	0,70	20,1
12	0,55	16,3
13	0,54	16,8
14	0,73	24,3
15	0,72	15,6
16	0,64	16,0

TABEAU III

Essai n°	Composé de dépolymérisation (moles)				
	BHET	OEBC	PEST	TP	PE
1	8,00	-	-	-	5,33
2	4,50	3,50	-	-	5,33
3	2,00	-	-	1,80	1,20
4	-	-	-	4,40	0,60
5	-	-	-	4,40	0,60
6	-	-	-	4,40	0,60
7	6,00	-	-	-	4,00
8	-	-	3,33	-	-
9	-	-	-	4,40	0,60
10	-	-	-	4,40	0,60
11	-	-	-	4,40	0,60
12	6,00	6,00	-	-	6,18
13	3,00	3,00	-	-	4,00
14	-	-	-	3,80	0,20
15	2,00	2,00	-	-	-
16	1,00	1,00	1,33	-	-

TABLEAU IV

Essai n°	Degré moyen de polymérisation		Groupes terminaux (éq. g/100 moles de composant acide)		Point de ramollissement
	Calculé	Trouvé	COOH	OH	(°C)
1	7,5	7,3	0,86	37,21	75
2	7,5	7,3	0,84	37,23	75
3	20,0	19,0	0,92	15,20	70
4	20,0	19,2	0,86	15,16	80
5	20,0	19,2	0,82	15,20	80
6	20,0	19,3	0,82	15,14	80
7	10,0	9,6	0,90	23,94	70
8	30,0	28,4	0,88	6,16	85
9	20,0	19,5	0,96	14,90	75
10	20,0	19,4	0,90	15,00	75
11	20,0	19,1	0,92	15,16	75
12	5,5	5,3	0,88	50,60	70
13	10,0	9,6	0,95	27,89	75
14	25,0	24,2	0,76	11,44	65
15	25,0	24,3	0,82	7,42	75
16	30,0	28,1	0,81	6,31	85

TABLEAU V

Essai n°	Polyisocyanate		p-hydroxybenzoate d'alkyle		Rapport d'équivalent
	Composé	Quantité (moles)	Composé	Quantité (moles)	
I	Diisocyanate d'isophorone	50	p-hydroxybenzoate de méthyle	100	1,00
II	Diisocyanate de triméthylhexaméthylène	50	p-hydroxybenzoate de méthyle	120	1,20
III	Diisocyanate d'hexaméthylène	50	p-hydroxybenzoate de propyle	80	0,80
IV	Diisocyanate de xylène	50	p-hydroxybenzoate d'isopropyle	200	2,00
V	Diisocyanate de toluène hydrogéné	50	p-hydroxybenzoate d'éthyle	150	1,50
VI	Diisocyanate de lysine	50	p-hydroxybenzoate de butyle	100	1,00
VII	Diisocyanate de toluène	50	p-hydroxybenzoate de méthyle	180	1,80
VIII	Diisocyanate de diphenylméthane	50	p-hydroxybenzoate de propyle	60	0,60
IX	Triisocyanate de triphénylméthane	50	p-hydroxybenzoate d'isopropyle	150	1,00
X	Isocyanate de polyméthylène polyphénylène	50	p-hydroxybenzoate de méthyle	200	1,00

Note : l'isocyanate de polyméthylène polyphénylène contient en moyenne 4,0 groupes isocyanate.

TABLEAU VI

Essai n°	Polyisocyanate		p-hydroxybenzoate d'alkyle		Rapport (1) d'équivalent	Polyalcool		Rapport (2) d'équivalent
	Composé	Quantité (moles)	Composé	Quantité (moles)		Composé	Quantité (moles)	
XI	Diisocyanate d'isophorone	50	p-hydroxy benzoate de méthyle	50	0,50	Ethylèneglycol	25	2,00
XII	Diisocyanate de xylène	50	p-hydroxy benzoate de méthyle	40	0,40	Ethylèneglycol	30	1,33
XIII	Diisocyanate de toluylène hydro-géné	50	p-hydroxy-benzoate de butyle	45	0,45	Triméthylol-propane	20	2,25
XIV	Diisocyanate de toluylène	50	p-hydroxy-benzoate d'éthyle	50	0,50	Triméthylol-propane	30	1,67
XV	Diisocyanate de diphenylméthane	50	p-hydroxy-benzoate de propyle	50	0,50	Pentaérythritol	13	3,85

Note : Le rapport d'équivalent (1) représente le rapport des moles de p-hydroxybenzoate d'alkyle aux équivalents de groupes isocyanate.

Le rapport d'équivalent (2) représente un rapport de moles de p-hydroxybenzoate d'alkyle aux moles de polyalcool, c'est-à-dire le nombre de groupes fonctionnels de groupes isocyanate bloqués par mole de polyalcool.

TABLEAU VII

Composition de résine	Essai n°		Isocyanate bloqué		Point de ramol- lissement (°C)	N/H	Température de blocking (°C)
	Polyester	Essai n°	Essai n°	Quantité mélangee (moles)			
U-1	1	I		20,0	70	1,07	35
U-2	2	II		30,0	70	1,61	35
U-3	3	III		5,0	70	0,66	40
U-4	4	IV		10,0	75	1,32	40
U-5	5	V		15,0	80	1,97	40
U-6	6	VI		7,5	75	0,99	35
U-7	7	VII		10,0	70	0,84	35
U-8	8	VIII		3,0	85	0,97	40
U-9	9	IX		5,0	75	1,01	45
U-10	10	X		4,0	70	1,07	45
U-11	11	XI		7,5	75	0,99	45
U-12	12	XII		41,5	70	1,09	40
U-13	13	XIII		15,0	70	1,21	45
U-14	14	XIV		10,0	65	1,46	45
U-15	15	XV		2,0	70	1,04	45
U-16	16	XV'		3,0	80	1,83	45

Note : N représente les équivalents de groupes isocyanate dans la composition de résine de polyester.

H représente le nombre d'équivalents de groupes hydroxy dans la composition de résine de polyester.

TABLEAU VIII

Essai n°	Résistance au choc (cm)	Essai Erichsen (mm)	Réflexion sur une surface miroir à 60°, (%)	Résistance thermique	Résistance à l'ébullition (mm)	Résistance au fouling	Résistance à l'acétone	Résistance aux intempé- ries, (%)
U-1	50	> 9	99	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	95
U-2	50	> 9	98	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	95
U-3	> 50	> 9	98	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	94
U-4	> 50	> 9	97	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	96
U-5	> 50	> 9	99	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	95
U-6	> 50	> 9	98	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	94
U-7	> 50	> 9	> 100	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	75
U-8	> 50	> 9	99	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	73
U-9	> 50	> 9	> 100	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	68
U-10	> 50	> 9	96	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	72
U-11	> 50	> 9	99	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	93
U-12	50	> 9	98	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	96
U-13	> 50	> 9	> 100	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	96
U-14	> 50	> 9	> 100	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	76
U-15	> 50	> 9	98	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	73
U-16	> 50	> 9	97	Bonne	> 9	Bonne	Bonne	72

T A B L E A U IX

Essai n°	Diisocyanate d'isophorone (moles)	p-Hydroxy benzoate de méthyle (moles)	Rapport d'équivalent
XVI XVII	0,5 0,5	3,0 0,4	3,00 0,40

T A B L E A U X

Composition de résine n°	Isocyanate bloqué Quantités mélangées (moles)		Point de ramollissement (°C)	$\frac{N}{H}$
	Essai n°			
U-17 U-18	XVI XVII	0,2 0,2	65 75	1,07 1,07

T A B L E A U XI

Composition de résine n°	Isocyanate bloqué Quantités mélangées (moles)		Point de ramollissement (°C)	$\frac{N}{H}$
	Essai n°			
U-19 U-20	III III	0,20 0,03	70 75	2,63 0,39



TABLEAU XII

Essai n°	Durée de la polycondensation	Degré moyen de polymérisation
1	3 h 15 mn	20,5
2	3 05	19,8
3	3 10	19,6
4	3 15	20,2
5	3 15	20,3
6	3 00	20,0
7	3 20	19,7
8	3 05	19,4
9	2 55	20,2
10	2 55	20,4

TABLEAU XIII

Essai n°	Viscosité intrinsèque	Groupes carboxy terminaux (ég.g/tonne)
1	0,65	20,8
2	0,66	21,1
3	0,65	21,0

TABLEAU XIV

Essai n°	Degré moyen de polymé- risation		Groupes terminaux		Point de ramollisse- ment (°C)
	Calculé	Trouvé	COOH	OH	
1	7,5	9,2	0,84	31,56	80
2	7,5	7,7	0,86	35,78	75
3	7,5	8,9	0,86	32,28	75

Note : Groupes terminaux : éq. g/100 moles de composés acides.

TABLEAU XV

Essai n°	Degré moyen de polymérisation
1	16,3
2	gélification
3	"
4	21,4
5	gélification
6	20,3
7	23,9
8	gélification
9	"
10	18,4

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Composition de résine de polyester pour peinture en poudre, caractérisée en ce qu'on l'obtient par mélange d'un polyester à l'état fondu, obtenu par dépolymérisation d'un polyester de haut degré de polymérisation et de viscosité intrinsèque voisine de 0,4 ou supérieure, par au moins un alcool pratiquement non volatil ou un ester présentant au moins un groupe hydroxy alcoolique dans la même molécule, fondant à une température comprise entre environ 45 et environ 120°C, et présentant des groupes hydroxy terminaux et un degré moyen de polymérisation compris entre environ 5 et 50, avec au moins un polyisocyanate bloqué par au moins un p-hydroxybenzoate d'alkyle, dans lequel la fraction alkyle contient moins de 5 atomes de carbone, et est choisie parmi le radical méthyle, éthyle, n-butyle et les radicaux analogues.
2. Composition de résine de polyester pour peinture en poudre selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyester contient d'environ 40 à environ 80 % en mole d'unités d'acide téréphtalique, d'environ 20 à environ 60 % en mole d'unités d'acide p-hydroxybenzoïque et d'environ 0 à environ 30 % en mole d'unités d'acide dicarboxylique aliphatique saturé, en tant qu'unités principales d'acide, et de l'éthylène-glycol en tant qu'unité principale d'alcool.
3. Composition de résine de polyester pour peinture en poudre selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyester contient en tant qu'unités d'alcool moins de 30 % en mole d'un polyalcool présentant trois groupes hydroxy, ou plus, et/ou en tant qu'unités d'acide moins de 30 % en mole d'un acide polycarboxylique contenant trois groupes carboxy, ou plus, les quantités utilisées étant telles qu'il ne produit pas de gélification.
4. Composition de résine de polyester pour peinture en poudre selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'alcool pratiquement non volatil est un alcool polyfonctionnel présentant trois groupes hydroxy, ou plus, et en ce que l'ester présentant au moins un groupe hydroxy alcoolique dans la même molécule est un ester obtenu par estérification d'un alcool polyfonctionnel présentant trois groupes hydroxy, ou plus, par au moins un composé choisi parmi les acides monocarboxyliques aliphatiques saturés, le téréphtalate de bis- $\beta$ -hydroxyéthyle et le p-(hydroxyéthoxy)-benzoate de  $\beta$ -hydroxyéthyle.

5. Composition de résine de polyester pour peinture en poudre selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de groupes hydroxy terminaux est comprise entre environ 300 équivalents-gramme/tonne et environ 3000 équivalents-gramme/tonne.

5 6. Composition de résine de polyester pour peinture en poudre selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyisocyanate bloqué par un p-hydroxybenzoate d'alkyle est préparé de façon à satisfaire la relation suivante :

10 
$$\frac{f-1}{f} \ll \frac{M}{N} \ll 2,0$$

dans laquelle N représente le nombre d'équivalents de groupes isocyanate dans le polyisocyanate, M représente le nombre d'équivalents de groupes hydroxy terminaux dans le p-hydroxybenzoate d'alkyle, et f représente le  
15 nombre de groupes isocyanate dans la même molécule.

7. Composition de résine de polyester pour peinture en poudre selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyisocyanate bloqué est présent en quantité satisfaisant la relation suivante :

20 
$$0,5 \ll \frac{N}{H} \ll 2,0$$

dans laquelle N représente le nombre d'équivalents de groupes isocyanate dans la composition de résine de polyester, et H représente le nombre d'équivalents de groupes hydroxy terminaux dans la composition de résine de polyester.

25 8. Composition de résine de polyester pour peinture en poudre, selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyisocyanate est un polyisocyanate dont les groupes isocyanate ne sont pas directement liés à un noyau aromatique.

9. Peinture en poudre caractérisée en ce qu'elle est préparée  
30 à l'aide d'une composition de résine de polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.